

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-152380
(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. C25B 9/00
C25B 11/03

(21)Application number : 11-338298 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP
(22)Date of filing : 29.11.1999 (72)Inventor : FUKUTANI MASAOKI
AOKI KENJI

(54) ION-EXCHANGE MEMBRANE ELECTROLYTIC CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zero-gap electrolytic cell in which the mechanical wear or damage of a cation-exchange membrane is prevented and which is operated at a low electrolyzing voltage over a long period.
SOLUTION: Semispherical bodies of 5-50 μ m are spread all over the surface of a cathode in the zero-gap electrolytic cell, and the activating cathode having 1-10 μ m arithmetic surface roughness Ra according to JIS B-0601 is appropriately used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-152380
(P2001-152380A)

(43) 公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 5 B 9/00		C 2 5 B 11/03	4 K 0 1 1
11/03		9/00	E 4 K 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-338298

(22) 出願日 平成11年11月29日(1999. 11. 29)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ
山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 福谷 正明

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

(72) 発明者 青木 健二

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク
ヤマ内

Fターム(参考) 4K011 AA10 AA11 AA13 AA17 AA21
AA22 AA48 DA03
4K021 AA03 AB01 BA03 DB12 DB18
DB19 DB21 DB31 DB53

(54) 【発明の名称】 イオン交換膜電解槽

(57) 【要約】

【課題】ゼロ・ギャップ電解槽において、陽イオン交換膜を機械的に摩耗損傷を生せず、且つ低い電解電圧で長期間に亘って運転可能な電解槽を提供する。

【解決手段】ゼロ・ギャップ電解槽において、陰極の表面形状が5〜50 μ mの半球状物を敷き詰めた形状であり、好適にはJ I S B-0601で規定する算術表面粗さR a値が1〜10 μ mの活性化陰極を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔性陽極と多孔性陰極とが陽イオン交換膜を介して対峙する電解槽において、該陰極のイオン交換膜と接する表面が直径5～50 μ mの半球を数き詰めた形状であることを特徴とするイオン交換膜電解槽。

【請求項2】多孔性陰極の陽イオン交換膜と接する面が活性物質で構成されている請求項1に記載のイオン交換膜電解槽。

【請求項3】活性物質が含錫ニッケル合金である請求項2に記載のイオン交換膜電解槽。

【請求項4】多孔性陰極の陽イオン交換膜と接する面のJIS B-0601に規定する算術表面粗さRa値が1～10 μ mである請求項1、2又は3のいずれかに記載のイオン交換膜電解槽。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽イオン交換膜を隔膜として用いるアルカリ金属塩、例えば塩化ナトリウム等の電解に用いられるイオン交換膜電解槽に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ金属塩水溶液の電解による水酸化アルカリ金属の製造、例えば塩化ナトリウム水溶液の電解により、水酸化ナトリウム、塩素及び水素を製造する方法として、陽イオン交換膜により陽極室と陰極室とを区分し、陽極室には陽極を、陰極室には陰極をそれぞれ存在させ、陽極室にアルカリ金属塩水溶液を、陰極室に水酸化アルカリ金属水溶液を満たして、両電極間に直流電流を通して電解を行う方法及びそれに用いられるイオン交換膜電解槽は、周知である。

【0003】アルカリ金属塩、例えば塩化ナトリウム水溶液の電解にあつては、理論上、理論分解電圧をかけることにより、いわゆるファラデーの法則に従って、消費した電力に相当する水酸化ナトリウム、塩素及び水素が得られる。しかしながら、一般に電極の過電圧、陽イオン交換膜の電気抵抗、電極間に存在する塩化ナトリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液の電気抵抗等により、電極間電圧の上昇を来し、電力の損失を生じる。

【0004】そこで、電極間距離を小さくする試みも種々なされている。例えば特公平5-34434号、特公昭63-53272号、特公昭57-85981号公報等に示されているように、陽・陰電極のうち少なくとも一方の電極をスプリング材、弾性マット材、バネ材等で陽イオン交換膜と共に対極に押し付けて密着させる形式の電解槽、所謂ゼロ・ギャップ電解槽が提案されている。本発明もこのゼロ・ギャップ電解槽等、陽・陰極が陽イオン交換膜を挟持或いは、小間隙を持って対立する陽・陰電極が陽イオン交換膜を介して対峙する電解槽に関わる発明である。

【0005】一方、陽イオン交換膜については、陽極側で塩素等の酸化性物質と接し、陰極側で水酸化ナトリウ

ム等の強アルカリと接するため、耐酸化性で且つ対薬品性のある物質とする必要性から、パーフルオロカーボン骨格に側鎖としてイオン交換基を結合したものが用いられている。これらは、電気抵抗や電流効率の面から、膜厚を薄くしたり、イオン交換基としてカルボン酸基を用いるなど、種々の改良が行なわれているが、機械的強度としては、金属には到底及ばない。従って、金属である陽・陰極間に介在するイオン交換膜は、電極と接触するため依然として破損しやすいものである。

【0006】他方、電極については、まず陽極としてチタン材等の陽極室液に耐性を有する導体材料の表面に、白金族金属又はその酸化物、或いはそれらの物質と周期律表第4族金属酸化物との混合物等を被覆した、所謂寸法安定性陽極(DSA)が開発された。この陽極は、特にアルカリ金属塩化物の電解においてはほとんど過電圧を生じない優れたものであり、その表面も比較的滑らかである。また陰極については、一般に軟鋼やニッケルが用いられていたが、水素過電圧の小さい活性陰極も種々提案されている。例えば、特開昭55-164491号、特開昭55-131188号、特開昭56-93885号、特開昭58-167788号公報などに示された電極にあつては、電極基体上にニッケル、コバルト、銀等の粒子またはこれらの金属とアルミニウム、その他の金属との合金の粒子を溶着或いは銀、亜鉛、マグネシウム、すずなどの保持用金属層中に一部露出するように埋没させ、場合によっては保持用金属層の一部を化学的に侵食させて多孔化した微粒子固定形の電極、また特開昭54-60293号公報の如く、含硫黄ニッケル塩を含むめっき浴を用いて、電極基体上に電気めっきを行う活性金属の電析法により水素過電圧を低下させた活性陰極等がある。更に、別の活性陰極として、特公昭63-4920号公報には、陰極基体上にニッケル分25～99%、錫分75～1%の含錫ニッケル合金を電気めっきによって被覆することが提案されている。これらの活性陰極は、総じて軟鋼やニッケルと比較して水素過電圧が0.2～0.3Vも低く、電解電圧低減に大きな成果を上げてきた。

【0007】かくして、イオン交換膜電解槽を用いる塩化ナトリウム水溶液の電解にあつては、電流密度40A/dm²以上の高電流密度下で、電極間電圧3.0V以下、電流効率95%以上を達成することも可能となったのである。

【0008】ところが、ゼロ・ギャップ電解槽などにあつては、数年を待たないうちに電流効率の漸減が生じることがしばしばあった。その原因は陽イオン交換膜にピンホールを生じることにある。特に活性物質を被覆した陰極を用いた場合に陽イオン交換膜の破損が顕著になる。勿論、ゼロ・ギャップ電解槽にあつては、陽イオン交換膜が金属である陽・陰両電極の間に挟持されているものであり、しかも電解によって気泡を発生するのであ

るから、電極が振動し、電極面の凹凸が陽イオン交換膜を傷付けるであろうことは当然に予想され、従来の陰極にあっても、ロール掛け等を行ない、多孔板面の平坦性については、十分に注意されていた。それにもかかわらず、上記の通り陽イオン交換膜の破損が生じるのである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで発明者らは、ゼロ・ギャップ電解槽などにおける陽イオン交換膜の耐久性について鋭意検討を行った。その結果、イオン交換膜の電流効率低下の大きな要因は、膜のピンホールの発生であること、及びそれが陰極側から発生することが多いことを突き止め、使用する陰極表面の極微細な形状の影響によることを見出した。即ち、イオン交換膜の機械的損傷の形態を観察した結果、特に工業電解槽においては、運転中の電極からのガス発生等により、陰極とイオン交換膜が微妙に振動しており、この振動がイオン交換膜の磨耗等の原因であると考えられた。陰極は、一般的には平滑とされるものであっても、表面形状がヤスリ状であって陽イオン交換膜の摩耗現象が発生するのである。現在、工業的に使用されている陰極の多くは活性陰極であり、微多孔性の物質で表面を被覆して水素過電圧を低下させるタイプと、活性物質自体に水素発生に対して触媒能を有したものをコーティングしたタイプがあるが、これらは、いずれも陰極表面を詳細に調べると非常に粗く、所謂ヤスリ状であるものが多い。これらの陰極をゼロ・ギャップ電解槽などに使用すると、イオン交換膜を摩耗させ、延いてはピンホールの発生、電流効率の低下につながるのである。

【0010】そこで、本発明はゼロ・ギャップ電解槽など、多孔性陽極と多孔性陰極とが陽イオン交換膜を介して対峙するタイプの電解槽における陽イオン交換膜の耐久性を向上させる目的で、陰極表面の微細構造を改善することを検討し、本発明に至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、多孔性陽極と多孔性陰極との間に陽イオン交換膜が挟持された、または陽・陰極が陽イオン交換膜を介してわずかな間隙を持って対立する電解槽において、該陰極のイオン交換膜と接する表面が直径5～50 μ mの半球を敷き詰めた形状であることを特徴とするイオン交換膜電解槽である。特に、多孔性陰極の少なくとも陽イオン交換膜と接する面が活性物質で構成されている陰極を用いる場合に有効である。更に、本発明の好ましい態様は、上記の通り陰極表面が特定直径の半球を敷き詰めた形状であることと共に、該表面のJIS B-0601に規定する算術表面粗さRa値が1～10 μ m、特に1～5 μ mである陰極を用いることである。

【0012】

【発明の実態の形態】以下に、本発明を更に具体的に説

明する。

【0013】本発明は、多孔性陽極と多孔性陰極との間に様イオン交換膜が挟持された構造の電解槽、所謂ゼロ・ギャップ電解槽など陽イオン交換膜を用いる電解槽であれば何ら限定されることなく採用できる。

【0014】一般に、陽イオン交換膜はパーフルオロカーボンの骨格よりなり、側鎖にカルボキシル基等の陽イオン交換基を有するパーフルオロカーボン系陽イオン交換膜が用いられる。また、陽極はチタン製のエキスパンドメタル、パンチングメタル、メッシュ（金網）等の剛性多孔板に、白金族金属、同酸化物、またはこれらと酸化チタン、酸化ジルコニウム等周期律表第4族金属酸化物との混合物で被覆した所謂DSAであり、陰極は鉄又はニッケル製のエキスパンドメタル、パンチングメタル、メッシュ等の比較的柔らかい軟性を有する多孔板であって、その表面、少なくとも陽イオン交換膜に接する面は直径5～50 μ m、好ましくは10～30 μ mの半球を敷き詰めた形状であって、更に好適には、JIS B-0601に規定する算術表面粗さRa値が1～10 μ m、好ましくは1～5 μ mである。かかる陰極は、一般に弾性を有するマット状織物（編物）やバネ材等によって支えられ、陽イオン交換膜を介して陽極に押し付けられている。

【0015】本発明の最大の特徴は、陰極、特に、その表面形状にあり、用いられる陰極部材は特に限定されない。従来、アルカリ金属塩水溶液の電極等において、水素発生用陰極として用いられているもの、例えば軟鋼、ニッケル又はそれらを含む合金などが一般的である。更に好ましい陰極は、前記陰極部材の表面に活性物質を被覆したもの（化学的又は物理的处理を施して部材自体の表面を活性化した態様を含む）である。何故なら、活性陰極は水素過電圧が軟鋼やニッケル部材自体に比べて約0.2～0.3V低いという利点がある。他方、多くの活性陰極は陰極表面がより粗化されている。例えば陰極表面にNi、Co、Pt、Mo、Mn、Fe、W、Ta、その他の金属又は金属酸化物粒子を付着させたものなどは、その付着物粒子が部分的に突出しており、通常、陽イオン交換膜へのダメージが一層大きい。特に活性物質を化学めっきや電気めっきによって共析させるタイプにあっては、析出した活性物質の結晶等が角張っており、鋭角な角部を有するため、あたかもヤスリの表面の如くなるのである。このため、活性物質を被覆した、所謂活性陰極において、本発明を用いる効果が大きい。中でも含錫ニッケルめっき層を有する陰極に対してより高い効果を奏することができる。

【0016】本発明の最大の特徴は、陰極にあり、特に陰極表面の少なくとも陽イオン交換膜と接する面が直径5～50 μ mの半球を敷き詰めた形状であることにあり。ここで、半球状とは正確な意味での半球である必要はなく、顕微鏡で観察したとき、その表面が、あたかも

玉砂利を敷き詰めた地面の如く、角のないほぼ円形の凸部が密集して下地部材が実質的に見えない（下地部材の露出面が5%以下）状態を意味する。勿論、球状部分が重なり合っているもよい。但し、それらの表面を顕微鏡で観察したとき、半球の直径即ち長径と短径との和の1/2の値が平均的に5~50 μ m、好ましくは5~40 μ m、更には10~30 μ mの範囲内にあることが重要である。

【0017】該半球の直径が5 μ mより小さい場合には、有効表面積の減少等に代表される活性点の減少により過電圧が大きくなり、電解電圧の上昇を招く可能性が大きくなる。また、50 μ mを超えると該半球状粒の表面状態の影響を受け易くなり、陽イオン交換膜を摩耗する可能性が大きくなる。

【0018】そこで、本発明にあっては、該半球状突起の大きさは5~50 μ mの範囲である必要があり、更にはJIS B-0601に規定する算術表面粗さRa値が1~10 μ m、好ましくは1~5 μ mの範囲とするのが好適である。

【0019】本発明において、直径5~50 μ mの半球状突起を形成させる方法は、軟鋼やニッケル部材の場合、サンドペーパーをかけるとかサンドブラストを行なう、或いは塩酸、硝酸、フッ硝酸、硫酸等の鉱酸で処理し、好ましくは次いで焼鈍するとか、ホーニング仕上げにより、上記凸状の形成を行なうことができる。又溶射により活性物質粒子を陰極部材表面に付着させる場合は、予め活性物質であるNi、Co、Pt、Pd、Mo、W等の金属又は金属酸化物粒子を回転容器等で攪拌

表1

ピロリン酸カリウム	200 g/L
グリシン	20 g/L
塩化ニッケル	30 g/L
塩化第一すず	14 g/L
アンモニア水	pH=9
めっき電流密度	10 A/dm ²
めっき時間	10 min
浴温度	50℃

この陰極は、顕微鏡観察によると、表面は図1に示す如き状態であり、断面は図2に示す如き状態であった。活性物質が直径10~20 μ mの半球状を敷き詰めたような状態であり、算術表面粗さRa値が4 μ mであった。以上の電極及び陽イオン交換膜により、有効通電面積2.6m²のゼロ・ギャップ電解槽を組み込み、40A/

し、相互摩擦により球状化して用いる。更に、めっき処理により活性物質を析出させる場合には、析出条件を制御することにより、半球状に活性物質を析出させることができるが、めっき浴の種類、析出条件等によって微妙に異なり、一概に一定の条件を示すことは極めて困難であるので、後述する実施例においてその具体例を示す。尚、めっきの場合の別の手段として、加熱処理を施すことによっても達成できる。加熱処理は、一般に凹凸化した表面の特に角部が焼鈍する温度及び時間行なえばよく、具体的には被覆している活性物質の種類によって異なるが、数度の予備的実験により容易に好適な条件を見出すことができる。

【0020】更に、別の方法として、活性物質を被覆した後、濃硫酸や硝酸等の酸化力のある鉱酸で処理する方法も採用し得る場合もある。

【0021】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

【実施例】実施例1

陽極として、チタン製のDSA多孔性陽極を用い、また陽イオン交換膜としてパーフルオロカーボン系陽イオン交換膜（旭硝子社製フレミオン892）をそれぞれ使用し、陰極を保持する弾性材としてNi製弾性マットを使用したゼロ・ギャップ電解槽を用いた。陰極は、線径0.15mmのニッケル製の金網を用い、表1に示す条件で電気めっきを施して活性物質を被覆した。

【0023】

【表1】

dm²、85℃、200 g/L-NaCl、32.5%-NaOHでの長期間の電解を行った。

【0024】電解電圧は3.0Vであり、イオン交換膜の電流効率は7年間使用して95%以上を維持した。電解後のイオン交換膜を観察した結果、表面に摩耗損傷等の痕跡は無かった。

【0025】実施例2

陰極として、表2に示す条件で平均粒度0.2μmの炭化タングステンをめっき浴中に加えて、貴金属焼結複合めっきを行った後に、表1の条件で活性化を行った陰極を

表 2

硫酸ニッケル	250 g / L
塩化ニッケル	50 g / L
ほう酸	30 g / L
炭化タングステン	30 g / L
めっき電流密度	6 A / dm ²
めっき時間	15 min
P t 焼結量	5 g / m ²

この陰極は、表面形状は半球状であり、球状活物質の直径が10～20μmであったが、表面粗さRa値が17μmであった。

【0027】電解電圧は3.0Vであり、イオン交換膜の電流効率は3年間の使用中95%で低下は見られなかった。電解後のイオン交換膜を観察したところ、表面に僅かながら摩耗が確認されたが、ピンホールに至っていなかった。

【0028】比較例1

陰極として、表2に示す条件で貴金属焼結複合めっき陰極を製作して使用した以外は実施例1と同条件で試験を行った。この陰極は、顕微鏡観察の結果、断面は図3に示す如き形状であり、表面の微細な形状は角を有するヤ

表 3

塩化第二鉄	12 g / L
塩酸	pH<1
エッチング時間	30 min
浴温度	20℃

この陰極は、算術表面粗さRa値が2μmであり、比較的平滑な表面であったが、顕微鏡観察の結果、図4の如く、表面の微細な形状はヤスリ状のものであった。

【0032】イオン交換膜の電流効率が3年間の使用で92%まで低下した。電解後のイオン交換膜を観察したところ、表面に多数の摩耗が確認され、ピンホールに至っていた。

【0033】比較例3

製作し、使用した以外は実施例1と同条件で試験を行った。

【0026】

【表2】

スリ状のもので、算術表面粗さRa値が17μmであった。

【0029】電圧は実施例1と大差無かったが、イオン交換膜の電流効率が3年間の使用で92%まで低下した。電解後のイオン交換膜を観察したところ、表面に多数の摩耗が確認され、ピンホールに至っていた。

【0030】比較例2

陰極として、表3の条件でエッチング処理をしたNi材を製作し、使用した以外は実施例1と同条件で試験を行った。

【0031】

【表3】

陰極として、実施例1に示した陰極表面を研磨し、表面粗さRa値を0.5μmにしたものを使用した以外は、実施例と同条件で試験を行った。

【0034】イオン交換膜への摩耗損傷等は観察されなかったが、実施例と比較して電圧が約0.1V高かった。

【0035】

【発明の効果】本発明は、ゼロ・ギャップ電解槽におい

て、長期間に亘って陽イオン交換膜を機械的に摩耗損傷させることなく、アルカリ金属塩水溶液の電解が可能となる電解槽を提供する。また、活性陰極を使用することにより、低い電解電圧で省エネルギー操作が可能となるのである。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明に用いる陰極表面を顕微鏡で見た模

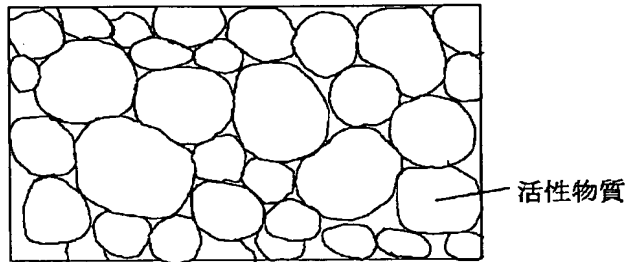
式図である。

【図2】は、本発明に用いる陰極断面を顕微鏡で見た模式図である。

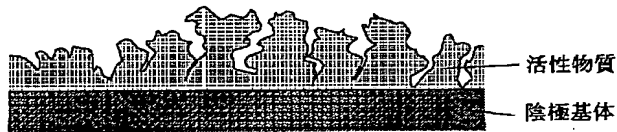
【図3】は、比較のため従来使用されていた活性陰極の断面を顕微鏡で見た模式図である。

【図4】は、従来のニッケル電極の断面を顕微鏡で見た模式図である。

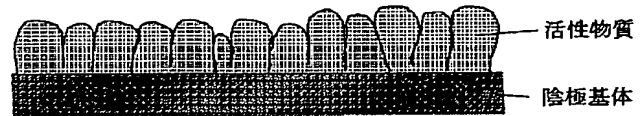
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

